

특 2003-0011765

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
H01M 8/02

(11) 공개번호 특2003-0011765  
(43) 공개일자 2003년02월11일

(21) 출원번호 10-2002-7007241  
(22) 출원일자 2002년06월07일  
    변역문제출일자 2002년06월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/05865 (87) 국제공개번호 WO 2002/05372  
(86) 국제출원출원일자 2001년07월05일 (87) 국제공개일자 2002년01월17일  
(81) 지정국 국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에  
    스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아  
    룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 터  
    어키

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00204715 2000년07월06일 일본 (JP)  
    JP-P-2000-00204717 2000년07월06일 일본 (JP)  
(71) 출원인 마쯔시다덴기산교 가부시키가이샤  
(72) 발명자 일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지  
    우치다 마코토  
    일본국 오사카후 히라카타시 고가네노 2-16-2  
    니미쿠라 준지  
    일본국 오사카후 히라카타시 후지사카모토마치 2-27-15  
    교텐 히사아키  
    일본국 오사카후 시조나와테시 다와라다미 3-10-2  
    다케베 야스오  
    일본국 교토후 우지시 교와타히가시나카 16-2  
    하토 가즈히토  
    일본국 오사카후 오사카시 조토구 시기타 1-2-7-2610  
    호사카 마사토  
    일본국 오사카후 오사카시 기타구 덴마 1-19-15-901  
    간바라 데루히사  
    일본국 오사카후 도요나카시 미야야마초 2-19-6  
(74) 대리인 강일우, 홍기천, 최정연

심사결과 : 있음

(54) 전해질막 전극접합체의 제조방법

요약

각 층간의 접합강도 등에 뛰어난 전해질막 전극접합체를 효율적으로 제조할 수 있도록, 전해질 잉크를 토출시켜 전해질층을 형성하는 공정과, 촉매층 잉크를 토출시켜 상기 전해질층상에 촉매층을 형성하는 공정을, 연속하여 또는 동시에 행하는 전해질막 전극접합체의 제조방법을 제공한다.

발명자

기술분야

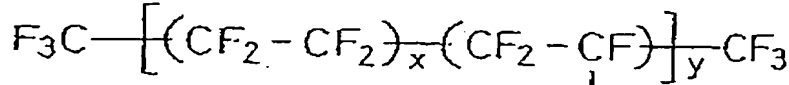
본 발명은, 주로 수소와 산소를 반응시켜 발전을 행하는 고분자 전해질형 연료전지에 사용되는 전해질막 전극접합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

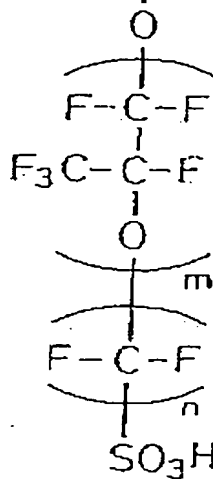
고분자전해질을 사용한 연료전지는, 수소를 함유한 연료가스와, 공기 등의 산소를 함유한 산화제가스를, 전기화학적으로 반응시키는 것으로, 전력과 열을 동시에 발생하는 것이다.

도 10에 고분자 전해질형 연료전지의 구성요소인 전해질막 전극접합체(MEA)의 개략적인 단면도를 나타낸다. 도 10에 나타낸 바와 같이, 수소이온을 선택적으로 수송하는 고분자 전해질막(11)의 양면에, 촉매층(12)이 형성된다. 이 촉매층(12)은, 귀금속계의 촉매를 담지한 도전성 카본분말에, 수소이온전도성 고분자 전해질을 혼합하여 얻어지는 혼합물로 형성된다. 이어서, 이 촉매층(12)의 바깥쪽에, 연료가스의 용기성 및 전자전도성을 함께 가진 가스확산층(13)을 형성한다. 이 가스확산층(13)으로서, 예를 들면 말수처리를 실시한 도전성 카본 페이퍼를 사용한다. 이 촉매층(12)과 가스확산층(13)으로 전극(14)을 구성한다.

공급하는 연료가스 및 산화제가스가 연료전지의 외부로 누출되거나, 이들 가스가 서로 혼합되지 않도록, 전극(14)의 주위에는 고분자 전해질막 사이에 둔 형태로 가스킷 등의 시일재가 배치된다. 이 시일재는, 미리 전극(14) 및 고분자 전해질막(11)과 밀착화하여 조립한다. 이렇게 해서 전극(14) 및 고분자 전해질막(11)이 MEA(15)를 구성한다. 현재, 고분자 전해질막(11)으로서, 식(1)



$$\begin{aligned} 5 &\leq x \leq 13.5 \\ y &= 1000 \\ m &= 1 \\ n &= 2 \end{aligned}$$



로 나타내는 구조를 갖는 퍼플루오로카르본산이 일반적으로 사용된다.

도 20에, 도 10에 나타낸 MEA(15)를 사용한 단전지의 개략적인 단면도를 나타낸다. 도 20에 나타낸 바와 같이, MEA(15)의 바깥쪽에, 이것을 기계적으로 고정하기 위한 도전성 세퍼레이터판(21)을 배치한다. 세퍼레이터판(21)의 MEA(15)와 접촉하는 부분에는, 전극(14)에 가스를 공급하고, 생성가스 및 잉여가스를 운반하기 위한 가스유로(22)가 형성된다. 가스유로(22)는 별도의 부재로서 세퍼레이터판(21)에 설치할 수도 있지만, 세퍼레이터판(21)의 표면에 홀을 형성하여 가스유로(22)를 형성하는 것이 일반적이다.

이와 같이, 한 쌍의 세퍼레이터판(21)으로 MEA(15)를 고정함으로써 단전지(23)를 얻을 수 있다. 그리고, 한 쪽의 가스유로(22)에 연료가스를 공급하고, 다른 쪽의 가스유로(22)에 산화제가스를 공급하는 것으로, 0.8V 정도의 기전력을 발생시킬 수 있다.

그러나, 통상적으로 연료전지를 전원으로 사용할 때, 수 볼트에서 수백 볼트의 전압을 필요로 한다. 이 때문에, 실제로는, 필요한 개수의 단전지(23)를 직렬로 연결한다. 이 때, 세퍼레이터판(21)의 표리의 양면에 가스유로(22)를 형성하여, 세퍼레이터판/MEA/세퍼레이터판/MEA의 순서로 세퍼레이터판 및 MEA를 반복하여 적층한다.

가스유로(22)에 연료가스 또는 산화제가스를 공급하기 위해서는, 가스를 공급하는 배관을 세퍼레이터판(21)의 매수에 해당하는 수로 분기하여, 그 분기되는 부분을 가스유로(22)에 연통시키는 배관부가 필요하다. 이 배관부를 매니폴드라고 한다. 가스의 공급배관을 세퍼레이터판에 직접 연통시키는 매니폴드를 외부 매니폴드라고 한다. 한편, 매니폴드에는, 보다 간단한 구조를 가진 내부 매니폴드가 있다. 내부 매니폴드는, 가스유로를 형성한 세퍼레이터판의 면내에 관통구멍을 형성하고, 가스유로의 출입구를 이 구멍에 연결하여, 이 구멍에 직접 가스를 공급하는 형태를 가진다.

연료전지는 운전 중에 열을 발생한다. 연료전지를 양호한 온도상태로 유지하기 위해서, 냉각수 등을 흐르게 함으로써 연료전지를 냉각할 필요가 있다. 통상적으로, 단전지 1~3개마다 냉각수를 흐르게 하는 냉각부를 세퍼레이터판과 세퍼레이터판의 사이에 삽입한다. 실제로는, 세퍼레이터판의 배면(가스확산층과 접하지 않는 면)에 냉각수용 유로를 형성하여 냉각부를 형성하는 경우가 많다.

상술의 세퍼레이터판(21)의 표면의 구조를 개략적으로 나타내는 평면도를 도 30에 나타내고, 세퍼레이터판(21)의 이면의 구조를 개략적으로 나타내는 평면도를 도 40에 나타낸다. 도 30에 나타낸 바와 같이 세퍼레이터판(21)의 표면에는, 연료가스 또는 산화제가스의 유로가 형성되고, 도 40에 나타낸 바와 같이 세퍼레이터판(21)의 이면에는, 냉각수를 순환시키기 위한 유로가 형성된다.

도 30에 있어서, 연료가스는 구멍(31a)에서 주입되며, 구멍(31b)에서 배출된다. 한편, 산화제가스는 구멍(32a)에서 주입되며, 구멍(32b)에서 배출된다. 구멍(33a)에서 냉각수가 주입되며, 구멍(33b)에서 냉각

수가 배출된다. 구멍(31a)에서 주입된 연료가스는, 가스유로를 구성하는 오목부(34)를 통하여, 사형하면서 구멍(31b)으로 도입된다. 또한, 오목부(34)와 함께 볼록부(35)가 가스유로를 구성한다. 연료가스, 산화제가스 및 냉각수는 시일재(36)에 의해서 시일되고 있다.

고분자 전해질형 연료전지에 사용하는 세퍼레이터판은, 높은 도전성과 연료가스에 대한 기밀성을 가진 것이 필요하고, 또한 수소와 산소의 사이의 산화환원반응에 대한 높은 내식성, 즉 내산성을 가진 것도 필요하다.

그 때문에, 종래의 세퍼레이터판은, 그래쉬, 카본제의 판의 표면에 절삭가공으로 가스유로를 형성하는 방법, 또는, 가스유로홀을 형성한 프레스금형에 바인더 및 팽창촉연분말을 충전하여, 프레스가공한 후, 가열하는 방법으로 제작하고 있었다.

또한, 근래에, 종래부터 사용되고 있는 카본재료 대신에, 스테인레스 등의 금속판을 세퍼레이터판의 재료에 사용하는 시도가 행하여지고 있다. 그러나, 금속판을 사용한 세퍼레이터판은, 고온에서 산화성의 분위기에 노출되기 때문에, 장기간 사용하면 부식하거나 용해하거나 하는 경우가 있다. 금속판이 부식하면, 부식부분의 전기저항이 증대하여, 전지의 출력이 저하한다고 하는 문제가 생긴다.

또한, 금속판이 용해하면, 용해한 금속이온이 고분자 전해질층에 확산하고, 고분자전해질층의 이온교환 사이트에 트랩되어, 결과적으로 고분자전해질 자체의 이온전도성이 저하한다. 이러한 열화를 피하기 위해서, 금속판의 표면에, 어느 정도의 두께로 금을 도금하는 것이 통례였다.

또한, 메폭시수지 및 금속분말을 혼합하여 얻어지는 도전성수지로 세퍼레이터판을 제작하는 것도 검토되고 있다.

이상과 같은 MEA, 세퍼레이터판 및 냉각부를 교대로 적층하고, 단전지를 10~200개 적층하여, 집전판과 절연판을 통해, 끝단판으로 상기 적층체를 사이에 끼운다. 그리고, 체결 볼트로 끝단판, 집전판, 절연판 및 적층체를 고정하여 연료전지 스택을 얻는다.

도 5는, 여기서 말하는 연료전지 스택의 개략적인 사시도이다. 도 5에 나타난 연료전지 스택에 있어서는, 필요한 수의 단전지(41)가 적층되어 적층체를 구성하고, 2장의 끝단판(42)의 사이에 적층체를 끼워, 복수의 체결 볼트(43)로 세계 진다. 여기서, 끝단판(42)에는, 산화제가스를 주입하기 위한 구멍(44a), 연료가스를 주입하기 위한 구멍(45a) 및 냉각수를 주입하기 위한 구멍(46a)이 형성되어 있다. 그리고, 산화제가스를 배출하기 위한 구멍(44b), 연료가스를 배출하기 위한 구멍(45b) 및 냉각수를 배출하기 위한 구멍(46b)도 형성되어 있다.

그러나, 종래의 MEA에 있어서, 퍼플루오로카본술폰산으로 이루어지는 전해질막이, 너무 지나치게 얇아지면 그 기계적 강도가 저하되어, MEA를 제작할 때 또는 전지운전 중에 전해질막이 파단하거나, 전해질막에 핀 홀이 생기는 경우가 많았다. 따라서, 전해질막의 두께의 하한은 약 20~30 $\mu$ m였다. 또한 얇은 전해질막의 기계적 강도를, 보강메쉬 또는 보강섬재 등으로 보강 및 유지하는 연구도 시도되고 있지만, 이 경우, 전해질막의 이온전도성의 저하 및 비용 상승 등이 문제가 된다. 또한, 전해질막과 촉매층의 계면에서, 보이드가 발생하거나, 양자가 서로 박리하기 쉬워지는 등, 성능 및 내구성의 양면에서 문제가 있었다.

또한, 근래에 연료전지의 MEA의 대량생산성의 향상과 촉매층 및 확산층 등의 박막화에 의해, 가스확산층 및 수소이온전도성을 향상시키기 위해서, 촉매층 잉크와 그 이외의 기능성(예를 들면, 확산성)을 가진 잉크를 테이프형상의 기재상에 다층형상으로 도포하는 방법이 제안되어 있다. 촉매층 잉크 및 기타 적어도 1층의 잉크를 기재상에 다층형상으로 도포하기 위해서는 이하와 같은 방법이 채용되고 있다. 예를 들면, 먼저, 촉매층 잉크를 기재상에 도포하여 건조시켜 촉매층을 형성한다. 마찬가지로 하여, 제 2 잉크를 상기 촉매층에 거듭 도포하여 건조시켜, 제 2 층을 형성한다. 그리고, 또 다른 제 3 잉크를 상기 제 2 층에 거듭 도포하여 건조시켜, 제 3 층을 형성한다. 그렇게 해서, 계속해서 점착제를 상기 제 3 층위에 거듭 도포하여 건조시킴으로써, 촉매층, 제 2 층 및 제 3 층을 고정한다.

그러나, 이러한 종래 기술에는, 다음과 같은 문제가 있다. 즉, 촉매층 잉크 및 기타 잉크를 개별로 도포하여 건조시키기 때문에, 상기 제조방법은 도포효율이 뒤떨어진다. 특히, 도포하는 잉크의 종류 및 층수가 증가함에 따라서, 도포공정이 증가한다고 하는 문제가 있다. 또한, 촉매층 및 그 밖의 층을 차례로 개별로 형성하기 때문에, 각 층의 계면이 명확하게 분리하여, 각 층을 서로 충분히 밀착시키는 것이 곤란하였다.

본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 간단하고 또한 용이하게 복수층의 잉크를 다층형상으로 효율적으로 도포할 수 있는 연료전지의 전해질막 전극접합체(MEA)의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[발명의 개시]

본 발명은, 수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대항하여 배치된 촉매층을 포함하는 한 쌍의 전극층을 구비하는 전해질막 전극접합체의 제조방법으로서, (1)수소이온 전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 수소이온 전도성 고분자 전해질의 용융액을 가진 전해질 잉크를 토출시켜 전해질층을 형성하는 공정, (2)촉매층 잉크를 토출시켜 상기 전해질층상에 촉매층을 형성하는 공정, 및 (3)상기 촉매층상에 확산층을 형성하는 공정을 포함하고, 적어도 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)를 연속하여, 또는 동시에 행하는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극접합체의 제조방법에 관한 것이다.

상기 제조방법에 있어서는, 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)를 연속하여, 또는 동시에 행하여, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 다층형상으로 토출 및 도포하는 것이 유효하다.

특히, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 동시에 슬릿형상 토출구로부터 다층형상으로 토출시키고, 상기 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로 상기 기재를 진행시키는 것이 유효하다.

또한, 상기 공정(3)이, 상기 촉매층상에 확산층 잉크를 토출시켜 확산층을 형성하는 공정인 것이 유효하다.

이 경우, 상기 전해질 잉크, 상기 촉매층 잉크 및 상기 확산층 잉크를 동시에 슬릿형상 토출구로부터 다출형상으로 토출시켜, 상기 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로 상기 기재를 진행시키는 것이 유효하다. 이에 따르면, 상기 공정(1)~(3)을 동시에 행할 수 있다.

또한, 상기 공정(3)이, 상기 촉매층상에 열간압축에 의해 확산층을 형성하는 공정인 것이 유효하다.

또한, 상기 제조방법은, 상기 공정(2)에서 얻은 전해질막과 촉매층의 접합체를 100℃ 이상의 온도로 베이킹하는 공정을 포함하는 것이 유효하다.

또한 더욱이, 본 발명은, 수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대향하여 배치된 촉매층을 포함하는 한 쌍의 전극층을 포함하는 전해질막 전극접합체의 제조방법으로서, (a)전해질층을 구성하는 기재상에 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 촉매층을 형성하는 공정, 및 (b) 공정(a)에서 얻은 전해질막과 촉매층의 접합체에, 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 용액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 합침시키는 공정을 포함하는 전해질막 전극접합체의 제조방법에도 관한 것이다.

이 제조방법은, 상기 공정(b)후에, 상기 기재와 상기 촉매층의 접합체를 100℃ 이상의 온도로 베이킹하는 공정을 포함하는 것이 유효하다.

#### 도면의 간략한 설명

도 1은, 고분자 전해질형 연료전지를 구성하는 전해질막 전극접합체(MEA)의 개략적인 단면도이다.

도 2는, 도 1에 나타난 MEA(15)를 사용한 단전지의 개략적인 단면도이다.

도 3은, 세퍼레이터판의 표면의 구조를 개략적으로 나타내는 평면도이다.

도 4는, 세퍼레이터판의 이면의 구조를 개략적으로 나타내는 평면도이다.

도 5는, 연료전지 스택의 개략적인 사시도이다.

도 6은, 실시예 1에 있어서 MEA를 제작하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 7은, 종래의 연료전지의 I-V 특성을 나타낸 도면이다.

도 8은, 종래의 연료전지 및 실시예 2의 연료전지의 전압의 공기노점의존성을 나타낸 도면이다.

도 9는, 본 발명을 실시하기 위한 다출도포장치의 개략구성을 나타낸 도면이다.

도 10은, 촉매층 잉크 및 확산층 잉크 등의 각 잉크마다 도포 헤드를 설치한 도포장치를 나타낸 도면이다.

도 11은, 본 발명을 실시하기 위한 다른 다출도포장치의 개략구성을 나타낸 도면이다.

도 12는, 도 11에 나타난 다출도포장치에 있어서의 유로(308)의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 13은, 도 11에 나타난 다출도포장치를 사용하여 얻어지는 MEA의 개략적인 단면도이다.

도 14는, 실시예 3~5 및 비교예의 연료전지의 방전특성을 나타낸 도면이다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

본 발명은, 수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대향하여 배치된 촉매층을 포함하는 한 쌍의 전극층을 구비하는 전해질막 전극접합체(MEA)의 제조방법으로서, (1) 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 가진 전해질 잉크를 토출시켜 전해질층을 형성하는 공정, (2)촉매층 잉크를 토출시켜 상기 전해질층상에 촉매층을 형성하는 공정, 및(3)상기 촉매층상에 확산층을 형성하는 공정을 포함하고, 적어도 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)을 연속하여, 또는 동시에 행하는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극접합체의 제조방법에 관한 것이다.

즉, 본 발명은, 수소이온전도성 고분자 전해질층과 상기 전해질층의 양면에 촉매층을 사이에 두고 각각 대향하여 배치된 한 쌍의 상기 촉매층을 가진 전극층을 포함하는 MEA, 상기 전극층에 가스를 공급배출하는 수단, 및 상기 MEA에서 전류를 취출(取出)하는 수단을 적어도 구비한 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법으로서, 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층을, 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 용액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액의 캐스트제막(製膜)으로 형성하고, 상기 촉매층을 상기 촉매층의 구성재료를 함유한 액체의 캐스트제막으로 형성하며, 또한 상기 촉매층의 캐스트제막과 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 캐스트제막을 연속하여 행하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료전지의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 상기 제조방법에 있어서는, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크의 토출방향이, 상기 기재의 진행방향과 직교하고 있는 것이 유효하다.

또한, 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)을 연속하여, 또는 동시에 행하여, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 다출형상으로 토출 및 도포하는 것이 유효하다.

특히, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 슬릿형상 토출구로부터 다출형상으로 동시에 토출시키고, 상기 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로 상기 기재를 진행시키는 것이 바람직하다.

즉, 본 발명의 제조방법은, 예를 들면 촉매금속, 탄소미분말 및 고분자 전해질을 포함한 촉매층 잉크와

적어도 1종의 기타 잉크를 기재상에 다층형상으로 도포하는 공정을 가지며, 상기 흑매출 잉크와 상기 기타 잉크를 토출하는 슬릿형상 토출구를, 상기 토출구의 길이 방향이 상기 기재의 진행방향에 대하여 직교하는 방향으로 배치하고, 주입한 상기 흑매출 잉크 및 상기 기타 잉크를 상기 토출구로부터 다층형상으로 토출시켜, 상기 기재상에 상기 흑매출 잉크와 상기 기타 잉크를 다층형상으로 도포하는 것을 특징으로 한다.

바꾸어 말하면, 예를 들어 도포장치의 노즐의 내부에 주입되는 적어도 2종의 잉크가 서로 층을 형성하여 노즐내를 이동하고, 상기 노즐의 선단의 슬릿형상 토출구(개구부)로부터 적어도 2종의 잉크가 그대로 적층되어 토출된다. 그리고, 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 평행하게 각 잉크의 층이 적층되어 토출되는 경우, 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로, 상기 잉크가 도포되는 기재를 진행시키는 것이 바람직하다. 또, 이 점은, 후술하는 실시예에서 상세히 서술한다.

여기서 말하는 기타 잉크란, 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 가진 전해질 잉크, 및 MEA의 전극의 가스확산층을 구성하는 확산층 잉크 등을 말한다.

이 때, 상기 도포장치에 상기 흑매출 잉크 및 적어도 1종의 기타 잉크를 주입하기 위한 주입구를, 도포장치에 잉크를 주입하는 방향과 상기 노즐에 잉크를 주입하는 방향이 서로 직교하도록 배치한다. 그리고, 도포장치의 주입구 및/또는 노즐에의 주입구(내부 주입구)에 2종 이상의 상기 잉크를 일렬로 나란히 주입하여, 주입한 상기 잉크를 상기 토출구로부터 다층형상으로 토출시키고, 기재상에 흑매출과 기타 잉크로 이루어지는 층을 형성하는 것이 바람직하다.

보다 구체적으로는, 본 발명에서 사용하는 도포장치에는, 단일 노즐을 가진 도포 헤드 복수개 또는 복수개의 노즐을 가진 단일 도포 헤드를 설치하여, 2종 이상의 잉크를 노즐의 토출구로부터 토출시키고, 다층형상으로 도포를 행하는 것이 바람직하다. 이러한 장치를 사용하면, 각 층을 개별로 형성할 필요가 없고, 대폭 공정을 간략화할 수 있다.

상세한 것은 후술하지만, 특히, 일렬형상으로 늘어선 상태로 노즐에 주입된 2종 이상의 잉크를, 그 늘어선 순서를 유지하면서, 노즐에의 내부주입구와 거의 직각으로 비틀려진 위치관계에 있는 토출을 향하여 도포장치 내로 흐르게 할과 동시에, 흐르는 이들 잉크전체의 단면형상을, 토출구의 형상으로 변화시킨다. 토출구까지 흘러 온 2종 이상의 잉크는, 그 토출구로부터 다층으로 적층된 상태로 토출된다. 이 다층형상의 2종 이상의 잉크에 의해서, 기재에 다층도포가 실시된다. 상술한 바와 같은 도포 헤드의 일체화에 의해서, 설비비용을 저감할 수 있다. 또한, 인접한 층을 구성하는 잉크가 미묘하게 서로 혼합되고, 인접한 층의 접합계면이 증대하여, 접착저항을 저감시켜, 밀착성을 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 공정(3)에 있어서 확산층을 형성할 경우, 상기 흑매출상에 확산층 잉크를 토출시켜 확산층을 형성하여도 좋고, 또는, 상기 흑매출상에 열간압축에 의해 확산층을 형성하여도 좋다. 특히 후자에 있어서는, 예를 들면 카본 페이퍼 등의 미리 층형상으로 성형된 확산층을 사용하면 좋다.

또한, 상기 흑매출상에 확산층 잉크를 토출시켜 확산층을 형성하는 경우에는, 전해질 잉크, 흑매출 잉크 및 확산층 잉크를 사용하며, 상기 공정(a)~(c)를 연속하여, 또는 동시에 행할 수 있고, 전해질층, 흑매출 및 확산층을 다층형상으로 형성할 수 있다.

즉, 잉크의 하나로서 고분자 전해질층용 잉크를 사용하면, 고분자 전해질막의 형성공정도 MEA의 형성공정에 일체화할 수 있다. 이에 따르면, 고분자 전해질막의 제작에 필요한 고분자 전해질막의 강도 및 특별한 공정이 필요없고, 대폭적으로 공정을 간략화할 수 있다.

단, 상기 기재로서 미리 성형된 고분자 전해질막을 사용하면, 그 전해질막의 한 면 또는 양면에, 적어도 흑매출 잉크 및 확산층 잉크를 직접 다층형상으로 도포하여 MEA를 제작할 수도 있다.

한편, 본 발명은, 수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대하여 배치된 흑매출을 포함하는 한 쌍의 전극층을 포함하는 전해질막 전극접합체의 제조방법으로서, (a)전해질층을 구성하는 기재상에 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 흑매출을 형성하는 공정, 및 (b) 공정(a)에서 얻은 전해질막과 흑매출의 접합체에, 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 용액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 함침시키는 공정을 포함하는 전해질막 전극접합체의 제조방법에도 관한 것이다.

이 제조방법은, 상기 공정(b)후에, 상기 기재와 상기 흑매출과의 접합체를 100℃ 이상의 온도로 베이킹하는 공정을 포함하는 것이 유효하다.

이하에, 실시예를 사용하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

#### · 실시예 1

도 6(a)에 나타낸 바와 같이, PFSI(퍼플루오로카본술포네이트 아미노노머)의 10중량%의 알콜용액을, 두께 100마이크론의 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 (1)상에 도포하여, 건조하고, 약 50마이크론의 캐스트막으로서 전해질막(2)을 얻었다. 이 전해질막(2)의 두께는 PFSI의 알콜용액의 농도나 도포조건을 바꿈에 따라 평균 2~35μm의 범위로 조절이 가능하였다. 또한, 이 PET필름(1)에는 미리 불소계 이형제 또는 실리콘계 이형제를 도포해 두었다.

흑매출은 다음과 같이 하여 제작하였다. 비표면적 100m<sup>2</sup>/g의 아세틸렌 블랙에 Pt를 25중량% 담지시킨 백금/탄소분말(Pt/C분말)을 준비하고, 이것을 PFSI의 알콜용액과 혼합하여 흑매출 잉크를 조제하였다. 이 때 PFSI와 탄소의 중량이 거의 같아지도록 하였다.

도 6(b)에 나타낸 바와 같이 PET필름(1)상의 전해질막(2)(5μm 이하)의 중앙부분에, 흑매출 잉크를 사용하여 캐스트제작을 하였다. 건조후의 흑매출(3)의 치수는 5cm×5cm×약 15μm이고, Pt의 양은 0.3mg/cm<sup>2</sup>로

하였다.

이렇게 해서 제작한 PET필름(1)-전해질막(2)-촉매층(3) 복합체를 촉매층(3)의 주위에 2cm의 전해질막을 남기고 잘라 내었다. 도 6(c)에 나타난 바와 같이, 잘라낸 2장의 PET 필름(1)-전해질막(2)-촉매층(3)복합체로부터 PET필름(1)을 벗겨낼과 동시에 각각의 전해질막(2)촉이 접합하도록 서로 붙였다. 각각의 촉매층(3)의 위치가 서로 겹치도록 하여, 촉매층(3)-전해질막(2)-전해질막(2)-촉매층(3)의 복합체를 얻었다(도시하지 않음). 이 때, PET필름(1)을 벗기고 나서 접합할 때까지, 전해질막(2)을 파손시키지 않도록 하는 치구를 준비하였다.

마지막으로, 가스확산층이 되는 카본 페이퍼(두께 270 $\mu$ m)를 촉매층(3)과 거의 같은 크기로 잘라, 상기 촉매층(3)-전해질막(2)-전해질막(2)-촉매층(3)복합체의 양면에서 한 프레스하였다. 한 프레스할 때에는, 도 6(c)에 나타난 바와 같이, 동시에 가스확산층의 주위에 가스시일재(4)를 배치하고 접합하며, MEA를 제작하였다.

가스시일재로서는 실리코 고무를 사용하였다. 완성한 MEA를, 130 $^{\circ}$ C의 온도에서, 10분간 베이킹(열처리)하였다. 베이킹분위기를 건조조건하 및 수증기공존하에서 검토하였다. 베이킹온도는 100~160 $^{\circ}$ C가 적합하며, 베이킹분위기는 수증기를 존재시키는 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

이상과 같은 가스시일재(4)를 최종의 MEA화의 공정에서 배치하는 방법(a) 외에, 기재인 PET필름(1)을 벗기기 전의 단계에서 시일재를 형성하는 방법(b)도 시도하였다. 또한, 전해질막을 캐스트제막한 후에, 우선 주위에 시일재를 성형하고, 그 후에 촉매층을 형성하는 방법(c)도 검토하였다. 어느 쪽의 방법이든, 얻어진 전지의 성능에 큰 차는 인정되지 않았다.

도 7에, 종래의 전지, 및 상기 (a)~(c)에서 얻어진 MEA를 사용한 단전지의 I-V특성을 나타내었다. 여기서는, 단전지의 연료극에 순수수소가스를, 공기극에 공기를 각각 공급하고, 전지온도를 75 $^{\circ}$ C, 연료가스이용율( $U_f$ )을 70%, 공기이용율( $U_a$ )을 40%로 하였다. 연료가스를 65 $^{\circ}$ C의 온수를 통해서 가습하고, 공기는 60 $^{\circ}$ C의 온수를 통해서 가습하였다. 상기 종래의 전지는, 막두께 30 $\mu$ m의 시판의 전해질막을 사용한 것 외에는 상기 (a)에서 얻어진 MEA를 사용한 단전지와 마찬가지로 하여 제작하였다. 도 7로부터, 본 발명의 전지의 성능이 개선되고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 공급한 공기의 노점을 30 $^{\circ}$ C로 했을 때에는, 본 실시예의 전지는 종래의 전지에 비해서 전압이 50mV 높았다(전류밀도가 0.7A/cm $^2$ 일 때). 이것은, 전해질막이 얇아진 만큼, 공기극 측에서 생성한 물이 역확산에 의해서 연료극측으로 이동하기 쉬워져, 연료극측의 건조가 억제되기 때문이라고 추측된다.

또한, 내구성평가시험으로서, 1분 동안에 5초간만큼 공기를 과잉으로 흘려, 공기극과 수소극의 사이에 차압을 가하도록 하는 모드로 연료전지의 연속운전시험을 하였다. 종래의 전지와 동등한 내구성을 가지며, 500시간 후의 수소가스의 크로스 리크량도 종래의 전지와 동일하였다.

본 실시예에 사용한 전지가, 10 $\mu$ m의 얇은 전해질막을 사용하고 있음에도 불구하고, 막두께 30 $\mu$ m의 전해질막을 사용한 종래의 전지와 동등한 크로스 리크열화성을 나타내었기 때문에, 본 발명의 제조방법에 의한 막의 박형화에 의한 기계강도의 저하를 보충할 수 있다.

또, 본 실시예에서는 전해질막의 캐스트에 있어서, PFSI의 알콜용액을 사용하였지만, PFSI 또는 그 전구체의 용용액을 사용하는 것도 가능하였다.

또한, 상기에서는, 전해질막을 캐스트형성한 후, 촉매층을 형성하였지만, 다음에, 순서를 반대로 하여 촉매층을 형성한 후, 전해질막을 형성하는 방법을 시도하였다. 즉, PET 필름상에 먼저 촉매층을 캐스트제막한 후, 전해질막을 캐스트제막하고, 그 위에 촉매층을 캐스트제막하였다. 얻어진 촉매층-전해질막-촉매층복합체의 양면에, 가스시일재를 전극부분의 주위에 배치하고, 가스확산층과 함께 한 프레스하여 MEA를 제작하였다. 얻어진 MEA를 사용한 전지를 시험한 결과, 상기 (a), (b) 및 (c)와 비교하여 약간 뛰어난 결과를 얻을 수 있었다.

본 실시예의 어느 전지에서나 성능이 개선된 것은, 전해질막의 막두께를 얇게 할 수 있는 것에 더하여, 촉매층측의 전해질과 전해질막과의 접합성이 개선되었다고 생각할 수 있다.

따라서, 하나의 층을 캐스트제막에 의해 형성한 후, 베이킹을 하지 않고서, 다음 층을 직접 캐스트제막에 의해 형성하는 것이 중요하다.

또한, 전지시험종료후의 전지를 해체 및 점검한 바, 종래의 전지의 MEA의 촉매층이 벗겨지기 쉬운데 비하여, 본 발명의 전지의 MEA의 각 층은 비교적 강고하게 접합되어 있었다. 또한, 사용하는 전해질량도, 전해질막의 두께가 5~10 $\mu$ m로 얇아진 만큼, 적어지고 있어, 전해질막의 재료비용을 삭감할 수 있었다.

## 실시예 2

다음에, 전해질층을 구성하는 기재인 보강심재시트로서 막두께 약 5 $\mu$ m의 연신PTFE막을 준비하였다. 이것은, 15 $\mu$ m의 연신PTFE막을 2축 연신함으로써 얻었다.

비표면적 100m $^2$ /g의 마세틸렌 블랙에 Pt를 25중량% 담지시킨 백금카본분말(Pt/C분말)에 적량의 메틸알콜을 가하고, 얻어진 혼합물을 유성 볼 밀로 교반하여, 전해질이 들어가지 않은 촉매층 잉크를 조제하였다.

상기의 막두께 약 5 $\mu$ m의 연신PTFE막의 양면의 중앙부분의 5cm $\times$ 5cm의 영역에 스크린인쇄에 의해서 촉매층 잉크를 인쇄하였다. 촉매층의 탈락을 억제하는 것, Pt/C입자사이의 전기적 접촉성을 높이는 것을 목적으로 하여, 촉매층-기재-촉매층복합체를 그 표리에서 가압(5kgf/cm $^2$ )하였다. 또, 여기서, 촉매층 잉크에 10중량% 정도의 전해질을 넣음에 따라 촉매층의 탈락을 억제할 수 있는 것을 알 수 있다.

상기 촉매층의 주위에 실리코 고무로 이루어지는 시일재를 사출성형에 의해서 형성한 후, 상기 복합체를 진공속에서 PFSI의 10중량% 알콜-수계의 용액에 함침시켰다. PFSI를 흡분 함침시킨 후, 원심탈수기에 걸

어 촉매층중에 남아 있는 여분의 PFSI 용액을 제거하였다. 상기 복합체를 건조시킨 후, 진공함침 및 탈수기처리를 3회 반복하여, MEA를 얻었다.

기재 및 촉매층의 미세구조(미세구멍 및 표면적)를 결정짓는 액체의 함침 밸런스에 의해, PFSI의 용액농도, 함침조건 및 탈수기조건을 조정함으로써, 중심부의 기재부분에는 전해질이 조밀하게 연속하여 막혀 있고, 촉매층에는 적절한 미세구멍이 다수 형성되어 있었다. 즉, 상기 기재는 전해질층으로 전환하고 있다.

실시예 1과 마찬가지로 130℃의 가습조건하에서 상기 MEA를 베이킹한 후, 이 MEA를 사용한 전지를 제작하여 시험을 실시하였다. 도 8에, 종래의 전지 및 실시예 2의 전지의 전압의 공기노점의존성(전류밀도 0.7A/cm<sup>2</sup>)을 나타내었다. 종래의 전지에 비해서, 노점이 낮은 경우의 전지성능이 대폭 개선되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 전해질막의 막두께가 약 5μm로 더욱 얇아짐에 따라 공기극측의 생성물의 연료극 측에의 역확산이 촉진되었기 때문이라고 생각되었다.

실시예 2에서는 전해질막부분을 구성하는 보강심재로서 연신 PTFE막을 그대로 사용하였지만, 불산 또는 전수처리제를 사용하여 연신 PTFE막의 표면을 전수화하고, PFSI를 포함한 용액의 유지 및 함침을 촉진시킬 수도 있다. 또한, 보강심재로서는, 연신PTFE막 외에, 내식성 세라믹스의 단섬유 등 전기적으로 비도전성이고 전해질에 대하여 화학적으로 안정적이며, PFSI를 포함한 용액을 함침하는 비표면적이 큰 재료를 사용할 수 있다.

#### 실시예 3 및 4

도 9는, 본 발명을 실시하기 위한 다중도포장치의 개략적인 구성을 나타낸 도면이다. 기재(101)는, 가이드롤(102), 서포트롤(103 및 104) 및 가이드롤(105)을 통해 연속적으로 공급되며, 후속 공정으로 도입된다. 필요에 따라, 예를 들면 건조공정 및 전사공정 등에 도입된다. 기재(101)는, 잉크를 그 상태로 유지하는 것으로, 예를 들면 종이, 포, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 수지, 또는 고분자 전해질막으로 이루어진다.

서포트롤(103 및 104)의 사이에는, 도포 헤드(106)가 기재(101)의 표면에 압착되고, 이 누르는 힘의 정도에 따라, 기재(101)의 도포부분에서의 장력이 설정된다. 이 장력의 설정은, 도포 헤드(106)의 배후로부터 예를 들면 스크류나사(110)에 의해서 도포 헤드(106)와 기재(101)와의 거리를 조정함으로써 행할 수 있다.

이 도포 헤드(106)는, 예를 들면 2종의 잉크를 각각 공급하는 제 1 노즐(107) 및 제 2 노즐(108)을 가진다. 한편, 이 실시예에서는 2종의 잉크를 사용하는 경우에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니라, 예를 들어, 다중형상으로 도포하기 위한 복수의 잉크를, 그들 종류의 차이에 관계없이 적용할 수 있다. 도포 헤드(106)는, 앞 가장자리(106A), 중앙 가장자리(106B) 및 뒷 가장자리(106C)를 가지며, 각 가장자리 사이의 슬릿(107 및 108)에 예를 들면 촉매층 잉크 및 확산층 잉크가 각각 공급된다.

한편, 도 10은, 촉매층 잉크 및 확산층 잉크 등의 각 잉크마다 도포 헤드를 설치한 도포장치를 나타낸 도면이다. 기재(201)는, 가이드롤(202), 서포트롤(203, 204 및 205), 및 가이드롤(206)을 통하여 연속적으로 공급되며, 후속 공정으로 도입된다. 필요에 따라, 예를 들면 건조공정 및 전사공정에 도입된다. 서포트롤(203, 204 및 205)의 사이에는, 도포 헤드(207 및 208)가 기재(201)의 표면에 압착되고, 이 압착력에 의해, 기재(201)의 도포부분에 있어서의 장력이 설정된다. 각 도포 헤드의 슬릿(노즐)(209 및 210)에 각각 촉매층 잉크 및 확산층 잉크가 공급된다.

상술한 실시예 3 및 4에 관한 도포장치를 사용하여, 이하의 조건에 의해서, 기재에 다중도포를 실시한 결과, 각 층의 경계면이 양호한 다중도포를 행할 수 있었다.

음극용 촉매층 잉크: 라이온(주)제의 탄소미분말인 케첸블랙 EC상에 Pt를 50중량% 함유시킨 촉매, 아사히 가라스(주)제의 퍼플루오로카본술폰산아미노노머의 에탄올용액, 및 물 10중량%로 이루어지는 혼합물.

음극용 확산층 잉크: 덴카가쿠공업(주)제의 덴카 블랙(아세틸렌 블랙) 및 다이킨공업(주)제의 루브론 LDW-40(PTFECIS퍼진, 건조중량 20중량%)으로 이루어지는 혼합물.

음극용 촉매층 잉크: 라이온(주)제의 탄소미분말인 케첸블랙 EC상에 Pt촉매를 40중량% 및 Ru를 20중량% 함유시킨 촉매, 아사히가라스(주)제의 퍼플루오로카본술폰산 아미노노머의 에탄올용액, 및 물 10중량%로 이루어진 혼합물.

음극용 확산층 잉크: 덴카가쿠공업(주)제의 덴카 블랙(아세틸렌 블랙) 및 다이킨공업(주)제의 루브론 LDW-40(PTFECIS퍼진, 건조중량 20중량%)으로 이루어진 혼합물.

#### 실시예 5

도 11은, 본 발명을 실시하기 위해서 사용하는 다중도포장치의 구성을 나타낸 도면이다. 이 다중도포장치는, 다중도포가 실시되는 기재(303)를 그 이면을 지지하면서 반송하는 백업롤(302), 백업롤(302)에 대하여 회전하여 배치되는 도포 헤드(301), 및 도포 헤드(301)에 예를 들어 5종류의 잉크를 각각 공급하는 주입구(311~315)로 구성된다. 또, 이 실시예에서는 5종류의 잉크를 사용하는 경우에 대하여 설명하는데, 상술한 바와 같이, 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니다.

기재(303)는, 실시예 3 및 4에서 설명한 것과 동일하고, 기재(303)의 한 끝단에는, 모터 등의 기재반송기구가 설치되고 있어(도시하지 않음), 이 기재반송기구의 구동에 의해 기재(303)는, 도 11중에서 화살표로 표시되는 방향으로 반송된다. 한편, 후술하는 도포 헤드(301)에 의해서 다중도포가 실시된 후, 잉크를 유지한 상태의 기재(303)는, 예를 들면 건조공정 및 전사공정 등으로 반송된다.

백업롤(302)은, 베어링(도시하지 않음)등에 의해 회전할 수 있고, 기재(303)의 반송에 따라서 화살표 방향으로 회전함과 동시에, 기재(303)의 도포면과 도포 헤드(301)가 구비하는 토출구(309)와의 간격을 일

정하게 유지하도록 기재(303)의 미면을 지지한다.

도포 헤드(301)는, 백업롤(302)과 대항하는 면에 설치된 슬릿형상의 토출구(309)의 길이 방향이 기재(303)의 진행방향에 직교하도록 배치되어 있고, 내부주입구(307)로부터 일렬로 나란히 주입된 5종류의 잉크를 토출구(309)로부터 다층형상으로 토출하여, 기재(301)에 다층형상으로 도포한다.

이 실시예에 관한 도포 헤드(301)의 구조에 대하여 설명한다. 이 도포 헤드(301)는, 기재(303)의 진행방향에 대하여 상류측에 위치한 상류측 다이(304), 기재(303)의 진행방향에 대하여 하류측에 위치한 하류측 다이(305), 및 이들 다이를 연결하는 연결부재(306)로 구성되어 있다.

연결부재(306)에는, 후술하는 각 잉크주입구(311~315)에 각각 연이어 통하는 5개의 공급관을 일렬로 배열하여 연결하기 위한 연결부(306a)가 형성되어 있다. 이 연결부(306a)는, 5개의 공급관을 연결 및 접속하기 위해서, 5개의 구멍이 일렬로 늘어서 형성되어 있다.

내부주입구(307)는, 토출구(309)와 거의 동일한 면적을 가지지만, 5종류의 잉크가 주입되기 쉽도록, 조금 폭이 넓은 직사각형상이다. 또한, 내부주입구(307)로부터 토출구(309)까지를 연이어 통하는 공간에 유로(308)가 형성되어 있다. 이 유로(308)의 구조를 개념적으로 나타낸 도면을 도 12에 나타낸다.

도 12에 나타낸 바와 같이, 내부주입구(307)는, 그 길이 방향이 슬릿형상의 토출구(309)의 길이 방향과 실질적으로 직교하도록, 토출구(309)로부터 거의 직각으로 비틀려진 상태로 배치된다. 그리고, 내부주입구(307)의 짧은 변은 토출구(309)의 긴 변에 이어지고, 내부주입구(307)의 긴 변이 토출구(309)의 짧은 변에 이어지도록, 유로(308)가 형성되어 있다. 또한, 유로(308)는, 어느 쪽의 유로의 단면적이거나 거의 동일해지도록 형성되어 있다. 즉, 내부주입구(307)의 형상은, 그 단면적을 변화시키지 않고, 증합비를 변화시키면서, 토출구(309)의 형상과까지 연속적으로 변화하며 이어지고 있다.

이렇게 구성된 도포 헤드(301)는, 슬릿형상의 토출구(309)의 길이 방향이 기재(303)의 진행방향에 직교함과 동시에, 백업롤(302)에 대항하도록 배치된다.

제 1~제 5 주입구(311~315)는, 각각 다른 종류의 잉크를 도포 헤드(301)에 공급한다. 예를 들면, 제 1 주입구(311)로부터 공급하는 잉크 A는 양극용 확산용 잉크이고, 제 2 주입구(312)로부터 공급하는 잉크 B는 양극용 촉매용 잉크이다. 또한, 제 3 주입구(313)로부터 공급하는 잉크 C는 전해질 잉크이고, 제 4 주입구(314)로부터 공급하는 잉크 D는 음극용 촉매용 잉크이다. 또한, 제 5 주입구(315)로부터 공급되는 잉크 E는 음극용 확산용 잉크이다. 이렇게 해서, 각 잉크용 주입구(311~315)는, 목적에 따른 기능성을 구비한 막전극 집합체를 제조하기 위해서 필요한 잉크를 기재(301)에 공급한다.

각 잉크용 주입구(311~315)로부터 공급되는 잉크 A~E를 도포 헤드(301)에 보내기 위한 공급관은, 도포 헤드(301)의 연결부재(306)의 공급관용 연결부(306a)에 연통 및 접속된다.

이하에 도포 헤드(301)를 구비한 다층도포장치의 일련의 동작을 설명한다. 각 잉크용 주입구(311~315)는, 예를 들면 공기에 의해서 내부주입구(307)로 접속되는 공급관에 잉크 A~E를 공급한다. 이들 공급관으로부터 보내져 온 잉크 A~E는, 도포 헤드(301)의 연결부재(306)에 공급된다. 연결부재(306)의 연결부(306a)에서는, 공급관이 일렬로 늘어서 있기 때문에, 이 연결부(306a)에서 내부주입구(307)에 주입되는 잉크 A~E는, 내부주입구(307)의 긴 변 방향으로 늘어진 상태로 주입된다(도 12). 또한 공급되어 오는 잉크 A~E의 공급압력에 의해서, 잉크 A~E는, 유로(308)내를 흘러 토출구(309)로부터 토출된다. 이 때, 잉크 A~E는, 내부주입구(307)에 주입될 때에 늘어난 순서, 즉 슬릿형상의 토출구(309)의 길이 방향에 평행한 다층구조를 유지하고, 그 단면형상을 유로(308)의 단면형상에 맞추어 변화시켜, 토출구(309)에까지 도달한다. 이 때 유로(308)내를 흐르는 잉크 A~E의 층구조의 모양을 도 12에 나타낸다.

도 12에 나타낸 바와 같이, 내부주입구(307)에 있어서의 잉크 A~E의 단면(320)에서는, 내부주입구(307)의 긴 변 방향에 일렬로 늘어서 있다. 내부주입구(307)로부터 토출구(309)측에 진행한 위치의 단면(321)은, 잉크 A~E의 층구조가 유지된 채로, 그 유로(308)의 유로단면형상에 맞추어 변화하고 있다. 이 때, 각 잉크 A~E로 이루어지는 층의 단면형상이, 각각 동일한 비율로 변화하고 있다. 단면(322)에서는, 각 잉크 A~E로 이루어지는 층의 단면형상이 직사각형상이 되기 시작하고 있다. 또한 토출구(309)에 가까운 부분의 단면(323)에 있어서는, 잉크 A~E로 이루어지는 층의 단면형상이, 단면(322)을 90° 회전시킨 것과 같은 형상으로 되어 있다. 단면(324)에서는, 잉크 A~E의 각 층이 얇게 적층된 상태가 되어 있다. 토출구(309)의 단면(325)은, 잉크 A~E의 각 층은, 기재(303)상에 형성되는 각 층의 두께에 대응한 두께를 가지면서 적층된 상태가 되고 있다.

토출구(309)는, 상술한 단면(325)의 상태가 된 다층형상의 잉크 A~E를, 도 12의 화살표의 방향, 즉: 상기 슬릿형상의 토출구(309)의 길이 방향에 직교하는 방향으로 진행하는 기재(303)를 향하여 토출한다. 이에 따라서, 기재(303)에는, 잉크 A~E가 다층형상으로 소정의 두께를 가지며 적층되어, 다층도포가 실시된다.

이 때 제조되는 MEA의 개략적인 단면도를 도 13에 나타낸다. 도 13에 나타낸 바와 같이, 얻어지는 MEA에서는, 기재(303)상에 잉크 A, B, C, D 및 E로 이루어지는 층이 차례로 적층되어 있다.

상술한 도포 헤드(301)의 내부주입구(307)에 원하는 수종류의 잉크를 주입하는 것으로, 토출구(309)로부터 토출시키는 층의 수를 임의로 설정할 수 있다. 이 때문에, 다층도포에 있어서의 층의 수 및 두께 등을, 적절히 효율적으로, 또한 용이하게 변경할 수 있다. 또한, 단일의 토출구(309)로부터 다층형상으로 복수종의 잉크를 토출하고 있기 때문에, 토출구의 수에 한정되지 않고, 층의 수를 늘릴 수도 있다.

또, 본 발명은, 상술한 실시예에서 설명한 잉크 A~E의 조합에 한정되는 것이 아니고, 또한, 5종의 잉크에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 점도가 다른 동일 종류의 잉크 복수개를 다층형상으로 토출할 수도 있다.

또한, 이 실시예의 도포 헤드(301)는, 잉크 A~E로 이루어지는 각 층의 두께가 거의 같아지도록 설정하였지만, 예를 들면, 내부주입구(307)에 주입하는 각 잉크 A~E의 각각의 단면적을 바꾸는 것으로, 도포의



두께를 변경할 수도 있다.

또한, 내부주입구(307) 또는 토출구(309)의 형상 및 크기 등은, 이 실시예에서 설명한 것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 내부주입구와 토출구와의 개구면적을 같게 하고, 또한, 그 유로에 있어서의 어느 위치에도 단면적이 일정하도록 하면, 그 내부토출구 및 주입구의 형상 및 크기는 임의로 설정할 수 있다.

상술한 도포장치를 사용하여, 이하의 조건에 의해서, 기재에 다층도포를 실시한 결과, 각 층의 경계면이 양호한 다층도포를 할 수 있었다.

잉크 A: 덴키카카루공업(주)제의 덴카블랙(아세틸렌 블랙) 및 다이킨공업(주)제의 루브론 LDW-40(PTFE디스퍼전, 건조중량 20중량%)으로 이루어지는 확산층 잉크.

잉크 B: 라이온(주)제의 탄소미분말인 케첸블랙 EC상에 Pt를 50중량% 담지시킨 촉매, 마사히가라스(주)제의 퍼플루오로카본술폰산 아미오노머의 에탄올용액 및 물 10중량%으로 이루어지는 촉매층 잉크.

잉크 C: 미국알드리치사제의 5중량% 나피온(Nafion) 용액을 농축하여 얻어진 15중량% 전해질 잉크.

잉크 D: 라이온(주)제의 탄소미분말인 케첸블랙 EC상에 Pt를 40중량%, Ru를 20중량% 담지시킨 촉매, 마사히가라스(주)제의 퍼플루오로카본술폰산 아미오노머의 에탄올용액 및 물 10중량%으로 이루어지는 촉매층 잉크.

잉크 E: 덴키카카루공업(주)제의 덴카 블랙(아세틸렌 블랙), 다이킨공업(주)제의 루브론 LDW-40(PTFE디스퍼전, 건조중량 20중량%)으로 이루어지는 확산층 잉크.

기재: 폴리프로필렌(PP)으로 이루어지는 두께 50 $\mu$ m의 기재.

기재반송속도: 1m/분.

이상의 실시예 3 및 4에 기초하여 미국듀폰사제의 나피온(Nafion) 112막의 한 면에 양극용 촉매층 및 양극용 확산층을 형성하고, 또 한쪽의 면에 양극용 촉매층 및 양극용 확산층을 형성하여, MEA를 제작하고, 이 MEA를 사용하여 통상의 방법에 의해 단전지 a를 제작하였다.

또한, 실시예 3 및 4 및 실시예 5의 도포 헤드를 3종류의 도료를 토출할 수 있는 구성으로 하고, 상기 실시예 3 및 4와 같은 조성의 확산층, 촉매층 및 미국알드리치사제의 5중량% 나피온(Nafion) 용액의 15중량% 농축 잉크를 사용한 전해질층으로 이루어지는 복합체를 2개 제작하였다.

그 후, 전해질층끼리를 겹치도록 2개의 복합체를 접합하여 MEA를 제작하고, 이 MEA를 사용하여 단전지 b를 제작하였다. 또한, 실시예 5의 도포 헤드를 이용하여, 5층 동시에 제작한 MEA를 사용하여 단전지 c를 제작하였다.

비교예

비교를 위해서, 실시예 3~5와 같은 조성의 잉크를 사용하여, PP로 이루어지는 기재상에 확산층 잉크를 도포, 건조함으로써 확산층을 작성하였다. 또한, 다른 PP로 이루어지는 기재에 촉매층 잉크를 도포, 건조함으로써 확산층을 작성하였다. 촉매층을 미국듀폰사제의 나피온(Nafion) 112막의 양면에 전사한 후, 그 양쪽의 촉매층상에 각각 양극용 및 음극용의 확산층을 전사하여, 비교용 MEA를 제작하였다. 이어서, 이 MEA를 사용하여 통상의 방법에 의해 단전지 x를 제작하였다.

상기 실시예 3~5 및 비교예의 단전지 a, b, c 및 x의 연료극에 순수소가스를, 공기극에 공기를 각각 공급하여, 전지온도를 75℃, 연료가스이용율(U<sub>f</sub>)을 70%, 공기이용율(U<sub>a</sub>)를 40%로 하였다. 연료가스를 65℃의 온수를 통해서 가습하고, 공기는 60℃의 온수를 통해서 가습하였다. 그렇게 해서, 상기 단전지를 수소-공기연료전지로서 사용하여 방전시험을 하였다.

도 14에, 단전지 a, b, c 및 x의 방전특성을 나타내었다. 전류밀도 300mA/cm<sup>2</sup>에 있어서의 단전지전압으로 나타내면, 단전지 a, b, c 및 x의 전압은 각각, 723mV, 752mV, 781mV 및 610mV이었다.

#### 산업상 이용 가능성

본 발명에 의해, 전해질막을 PET등 기재상에 PFSI를 포함하는 액체의 캐스팅에 의해서 형성하고, 계속해서 촉매층의 캐스팅을 행하는 등, 기계적 강도가 충분한 기재상에서 MEA의 제조를 행하여, 각각을 구성하는 막을 매우 얇게 할 수 있다. 본 발명에 의해, 촉매층과 전해질막과의 접합성에 더하여, 사용하는 전해질의 양을 억제하는 것이 가능해져, 저비용화를 실현할 수 있다.

또한, 본 발명에 의하면, 고분자 전해질막의 제조 프로세스를 간략화할 수 있고, 제조비용을 저감할 수 있다. 또한, 고분자 전해질막과 촉매층 및 확산층의 접합계면을 증대시킬 수 있어, 촉매층과 막의 계면에 있어서의 프로톤저항이 저감하고, 촉매층과 확산층에 있어서의 내부전자저항이 저감한다. 또한, 가스 확산능이 향상함으로써, 종래의 전지에 비해서 높은 방전특성을 나타낸다.

또한, 일렬로 주입한 2종 이상의 잉크를, 토출구로부터 다층으로 적층한 상태로 토출함으로써, 기재에 다층도포를 행할 수 있다. 따라서, 희망하는 다층도포를 행하기 위해서 필요한 수의 잉크를 주입구에 일렬로 주입하는 것만으로, 종래와 같이 잉크의 수가 한정되지 않고, 효율적으로 다층도포를 할 수 있다.

또, 연료로서는, 수소 외에, 연료를 개질하여 얻어지는 수소, 또는 탄소가스, 질소 및 일산화탄소 등의 불순물을 포함하는 연료를 사용할 수도 있다. 예를 들면 메탄올, 에탄올 또는 디메틸에테르 등의 액체연료 또는 이들 혼합물을 사용하여도 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있다. 또한, 액체연료는 액체상태로 공급하여도 좋고, 미리 증발시켜, 증기로서 공급하여도 좋다.

또한, 본 발명은, 상기 실시예의 확산층 및 전해질막의 구성에 한정되는 것이 아니다. 예를 들면, 고분자전해질로서, 불소계 고분자 또는 탄화수소계 고분자를 중합시켜 얻어지는 것, 또는 이들 혼합물을 사용

할 수도 있을 것이다.

또한, 본 발명에 의해 얻어지는 MEA를 사용하여, 산소, 오존 또는 수소 등의 가스발생기, 가스정제기, 산소 센서 및 알콜센서 등의 각종 가스센서 등의 각종 가스센서에 응용할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대향하여 배치된 촉매층을 포함하는 한 쌍의 전극층을 구비하는 전해질막 전극집합체의 제조방법으로서, (1)수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 가진 전해질 잉크를 토출시켜 전해질층을 형성하는 공정, (2)촉매층 잉크를 토출시켜 상기 전해질층상에 촉매층을 형성하는 공정, 및 (3)상기 촉매층상에 확산층을 형성하는 공정을 포함하고, 적어도 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)를 연속하여, 또는 동시에 행하는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 공정(1) 및 상기 공정(2)를 연속하여, 또는 동시에 행하여, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 다층형상으로 토출 및 도포하는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 전해질 잉크 및 상기 촉매층 잉크를 동시에 슬릿형상 토출구로부터 다층형상으로 토출시키고, 상기 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로 상기 기재를 진행시키는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 공정(3)이, 상기 촉매층상에 확산층 잉크를 토출시켜 확산층을 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 전해질 잉크, 상기 촉매층 잉크 및 상기 확산층 잉크를 동시에 슬릿형상 토출구로부터 다층형상으로 토출시키고, 상기 슬릿형상 토출구의 길이 방향에 직교하는 방향으로 상기 기재를 진행시키는 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 공정(3)이, 상기 촉매층상에 열간압축에 의해 확산층을 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 공정(2)에서 얻은 전해질막과 촉매층과의 접합체를 100℃ 이상의 온도로 베이킹하는 공정을 포함하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 8

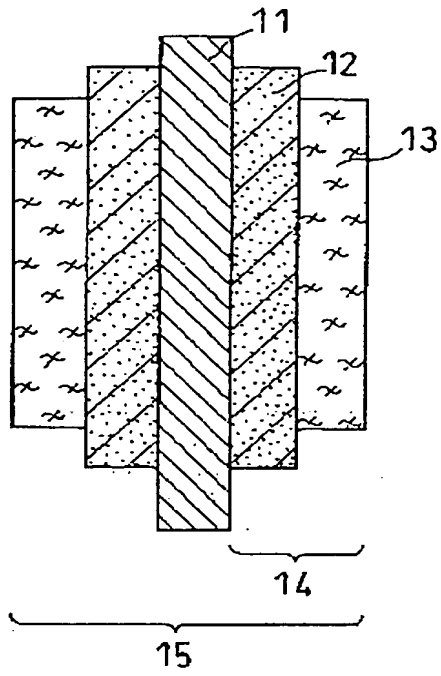
수소이온전도성 고분자 전해질층 및 상기 수소이온전도성 고분자 전해질층의 양면에 대향하여 배치된 촉매층을 포함하는 한 쌍의 전극층을 포함하는 전해질막 전극집합체의 제조방법으로서, (a)전해질층을 구성하는 기재상에 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 촉매층을 형성하는 공정, 및 (b)공정(a)에서 얻은 전해질막과 촉매층과의 접합체에, 수소이온전도성 고분자 전해질을 포함하는 분산액 또는 용액 또는 수소이온전도성 고분자 전해질의 용융액을 합침시키는 공정을 포함하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

##### 청구항 9

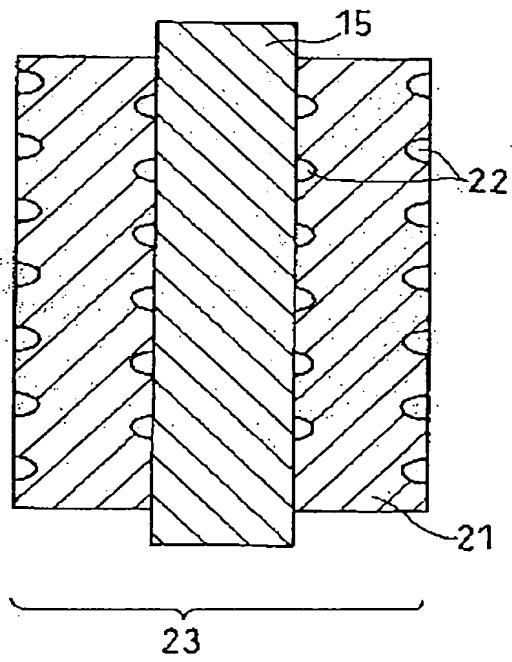
제 8 항에 있어서, 상기 공정(b)후에, 상기 기재와 상기 촉매층과의 접합체를 100℃ 이상의 온도로 베이킹하는 공정을 포함하는 전해질막 전극집합체의 제조방법.

도면

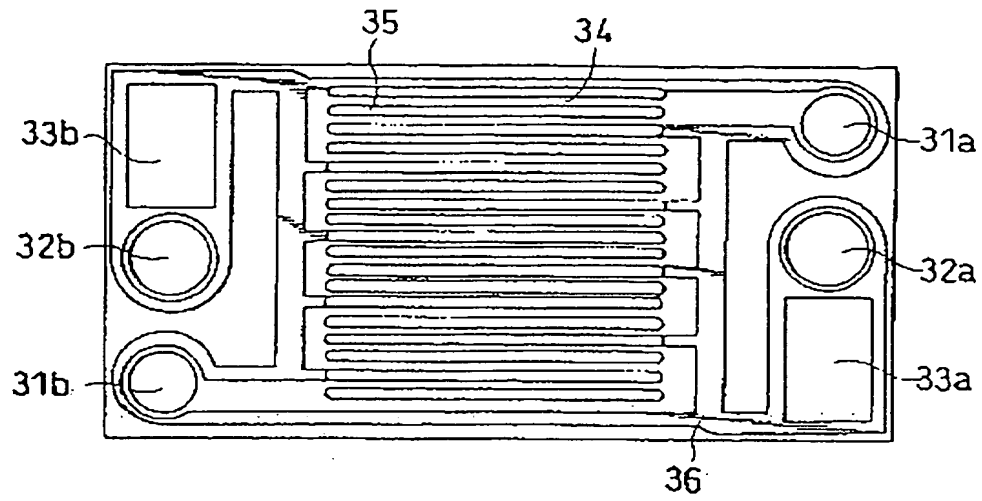
도면1



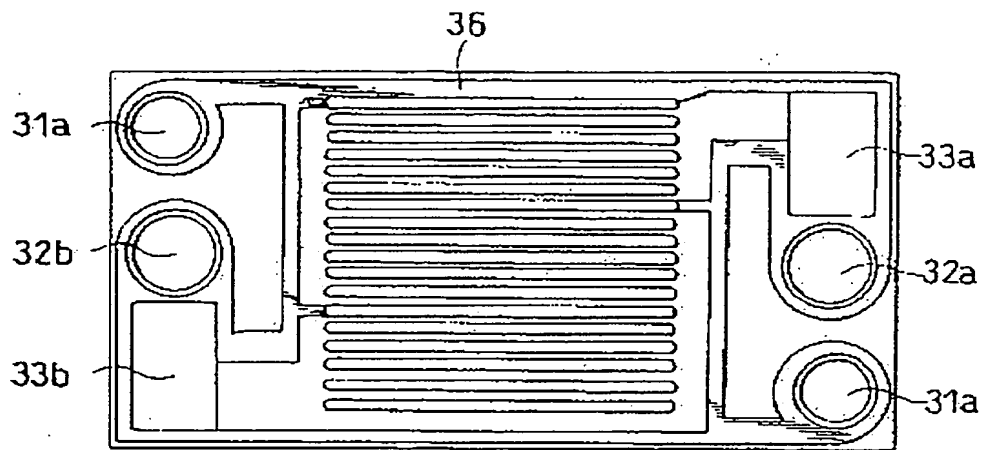
도면2



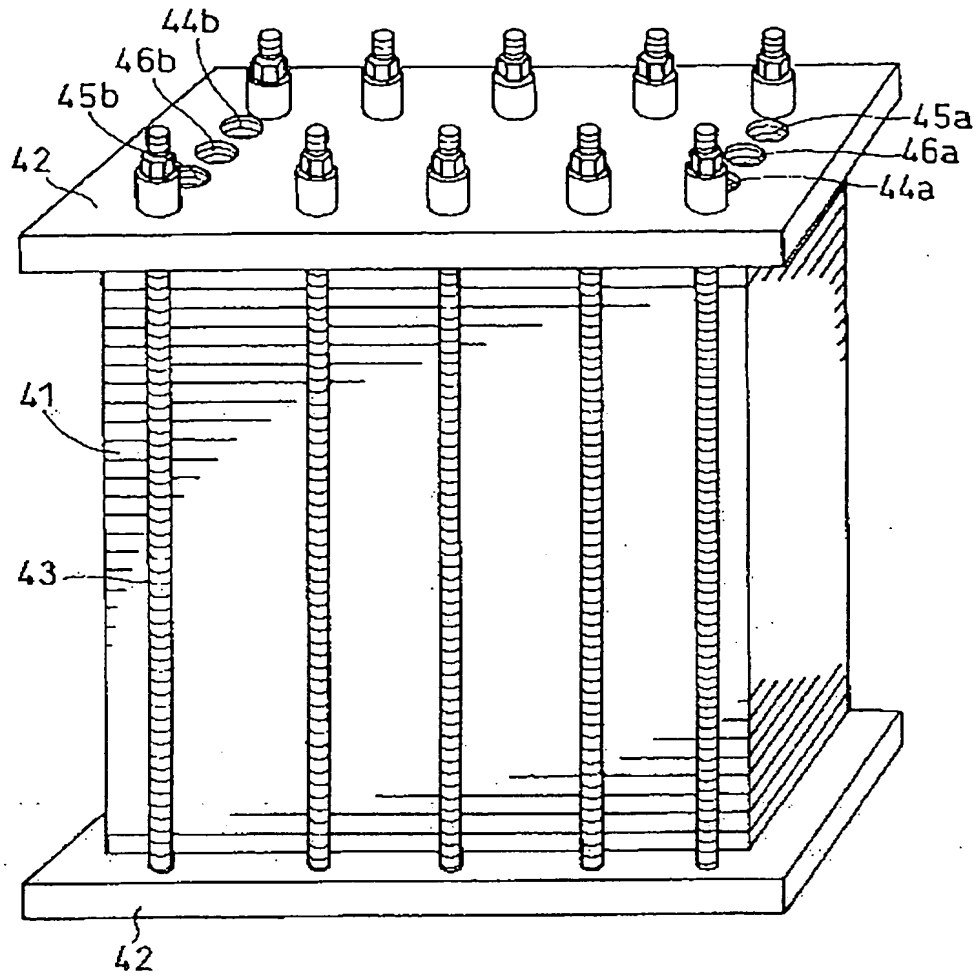
도 13



도 14

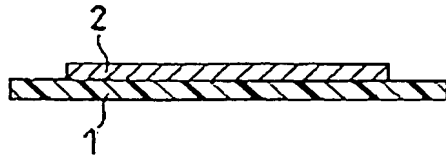


도 5

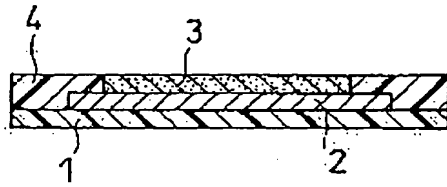


도면

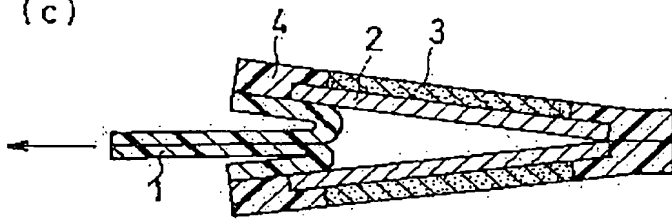
(a)



(b)

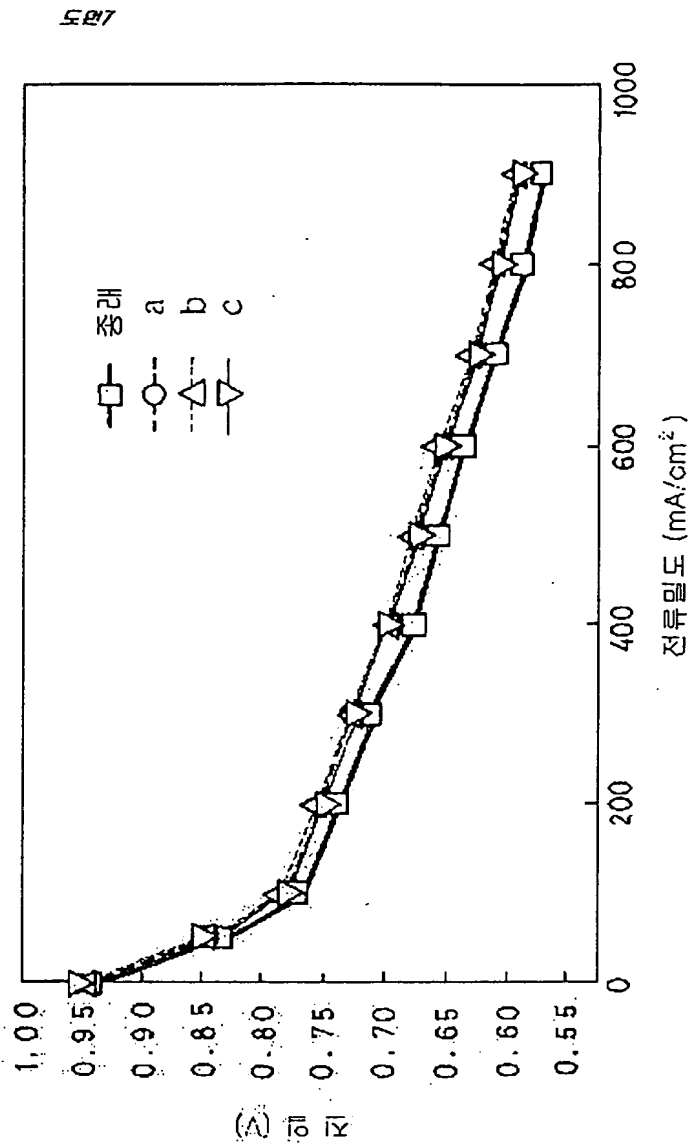


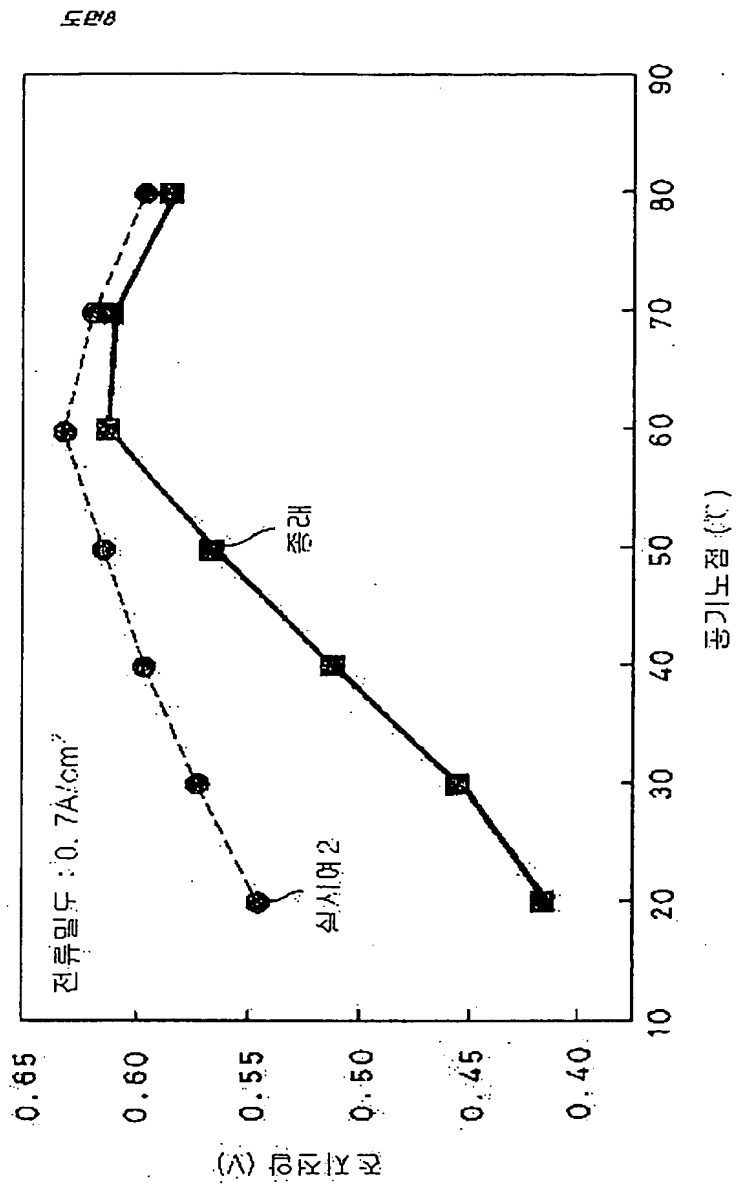
(c)



(d)

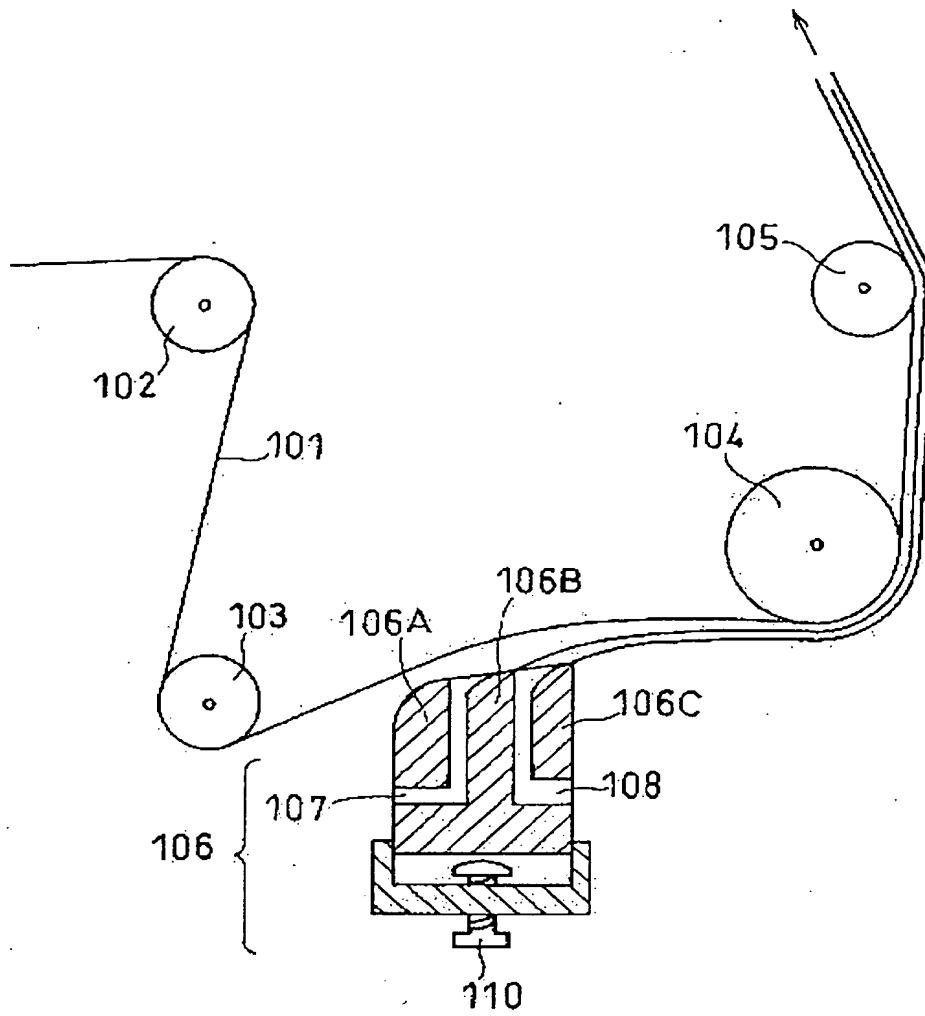
베이킹

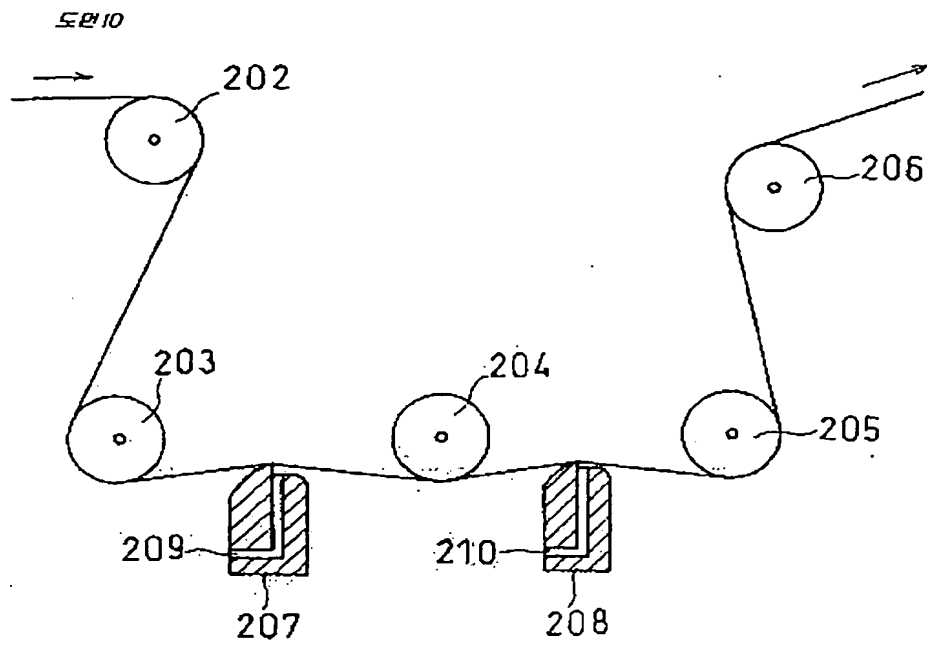




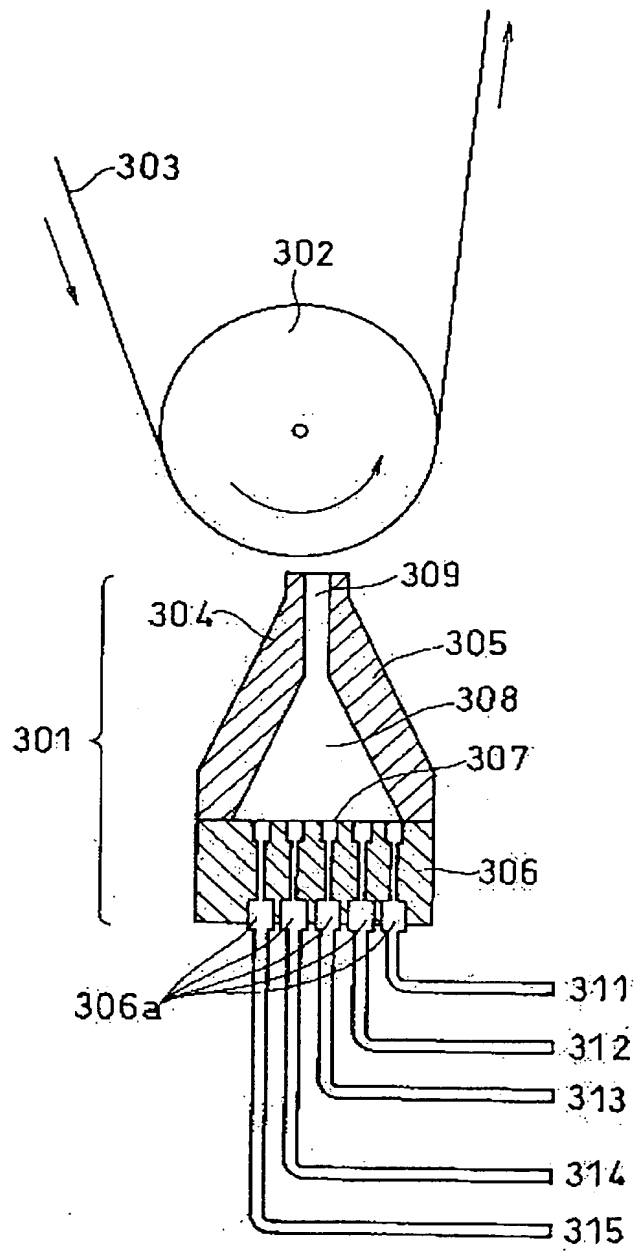


도 17

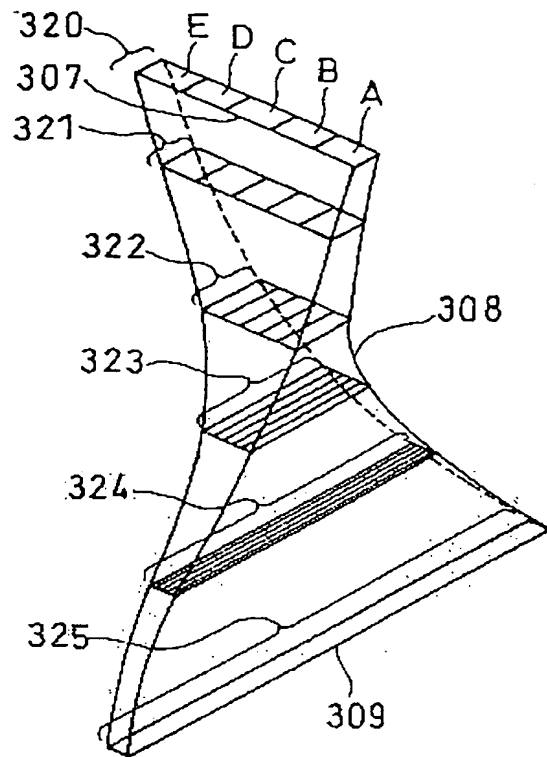




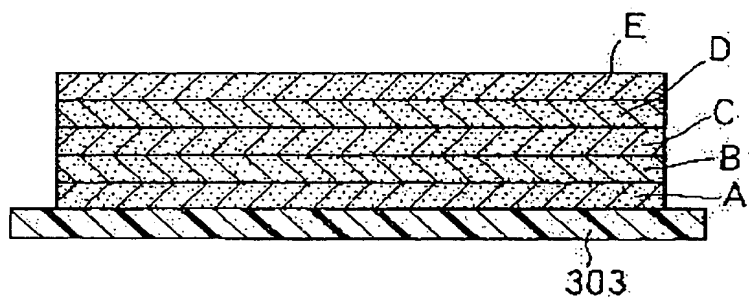
도 11



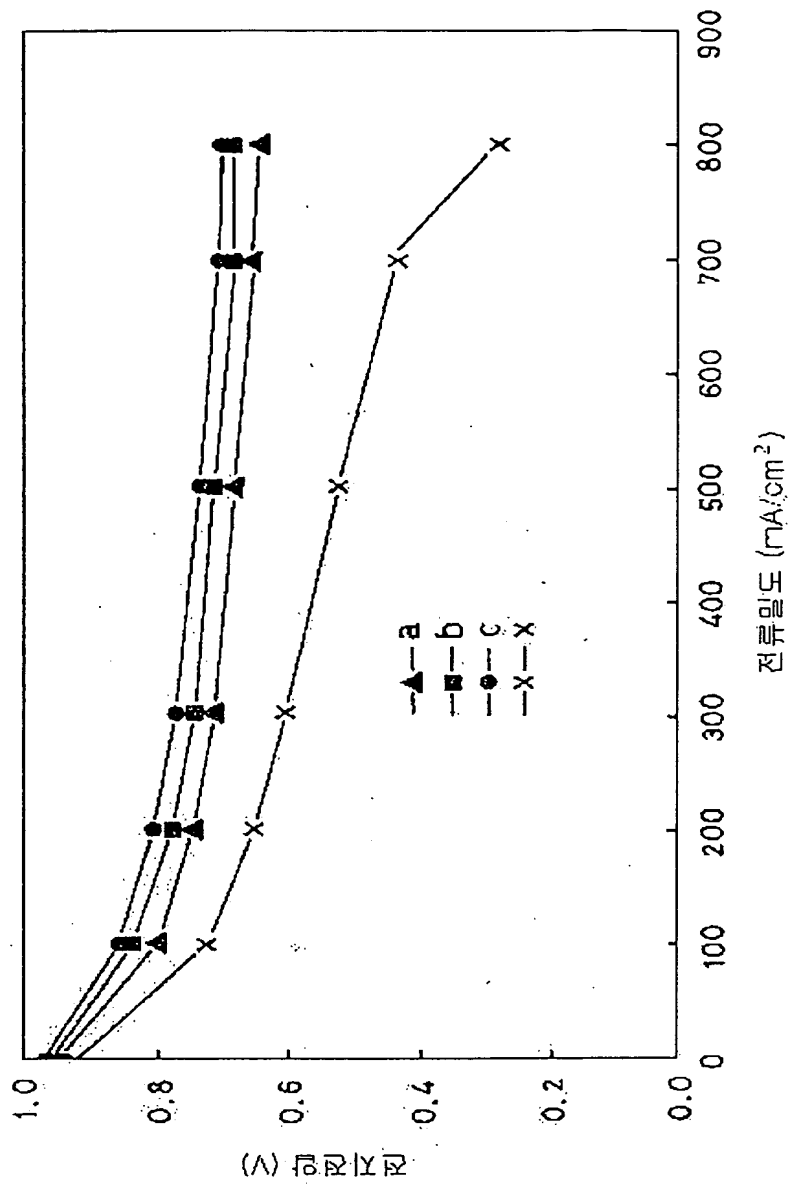
도면 12



도면 13



도면 14



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**